Beiträge zur Kenntniss

der

DIMETHYLANTHRACHINONE.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philos. Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Facultät

der

Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. B.

von

Heinrich Eurich
aus Frankfurt a. M.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Druck von E. Ebering. Frankfurt a. M. — 1888.

Beiträge zur Kenntniss

der

Dimethylanthrachinone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philos. Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen Philosophischen Facultät

der

Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i. B.

von

Heinrich Eurich
aus Frankfurt a. M.

Druck von E. Ebering, Frankfurt a. M.
1888.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0108

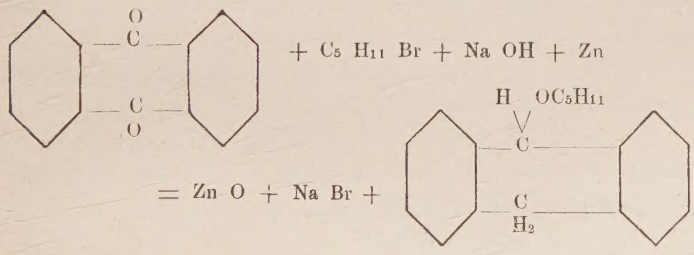
Seiner theuren Mutter

aus Liebe und Dankbarkeit

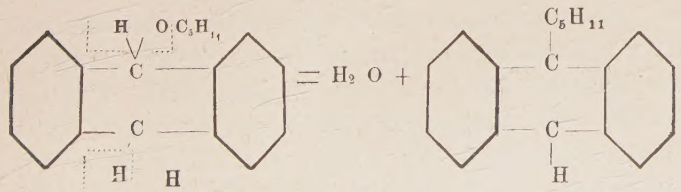
gewidmet

vom Verfasser.

Von alkylirten Anthracenen, welche die Alkylreste in den Benzolringen haben, sind erst wenige untersucht, während von denjenigen, welche den Alkylrest in den γ Kohlenstoffatomen haben, schon eine grössere Zahl bekannt ist. Diese erhält man durch Behandlung von Anthrachinon mit Zinkstaub, Natronlauge und Alkylbromiden.

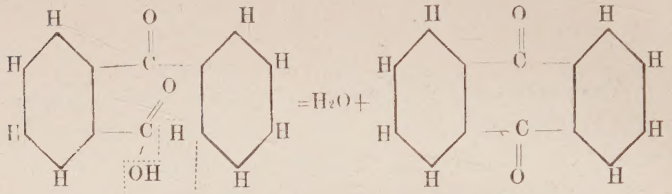


Dieses Oxanthranol zerfällt beim Kochen seiner alcoholischen Lösung mit etwas Salzsäure in das substituirte Anthracen und Wasser.



Bei der Darstellung von substituirten Anthrachinonen, welche die Alkylreste an den Benzolringen haben, kann

man die synthetische Darstellung des Anthrachinons benutzen. Phtalsäureanhydrid und Benzol geben in Gegenwart von Aluminiumchlorid Orthobenzoylbenzoësäure. Diese spaltet beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure Wasser ab und gibt Anthrachinon.



Da diese Reaction leicht von Statten geht, so war ein einfacher Weg geboten, auch Derivate des Anthrachinons darzustellen, welche in den Benzolringen alkylirt sind, man brauchte nur den Versuch so abzuändern, dass man statt Benzol conjugirte aromatische Kohlenwasserstoffe auf Phtalsäureanhydrid einwirken liess.

M. Günther [1]) stellte im hiesigen Universitätslaboratorium nach dieser Methode aus Meta-Xylol das 1. 3. Dimethylanthrachinon und Beyer aus Pseudocumol das 1., 3., 4. Trimethylanthrachinon dar.

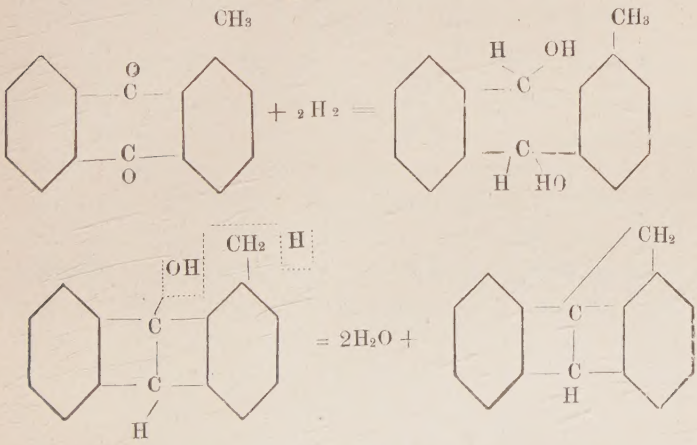
Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr wurden stets alle Methylgruppen in Carboxylgruppen übergeführt und es entstanden die Anthrachinondi- resp. tricarbonsäure.

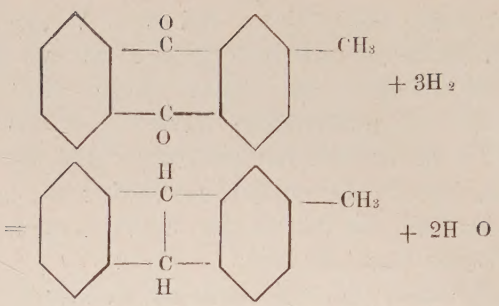
Interressant waren die Reductionen dieser substituirten Anthrachinone. Reducirt man dieselben nach der v. Perger'schen Methode mit Zinkstaub und Ammoniak, so sollte eigentlich das entsprechende Anthracen entstehen. Aber weder Günther noch Beyer konnten auf diese Weise ein Anthracen erhalten, es entstand vielmehr ein Körper, welcher sich besonders durch seinen niedrigen Schmelzpunkt von

[1]) B. Berichte XX. 1364.

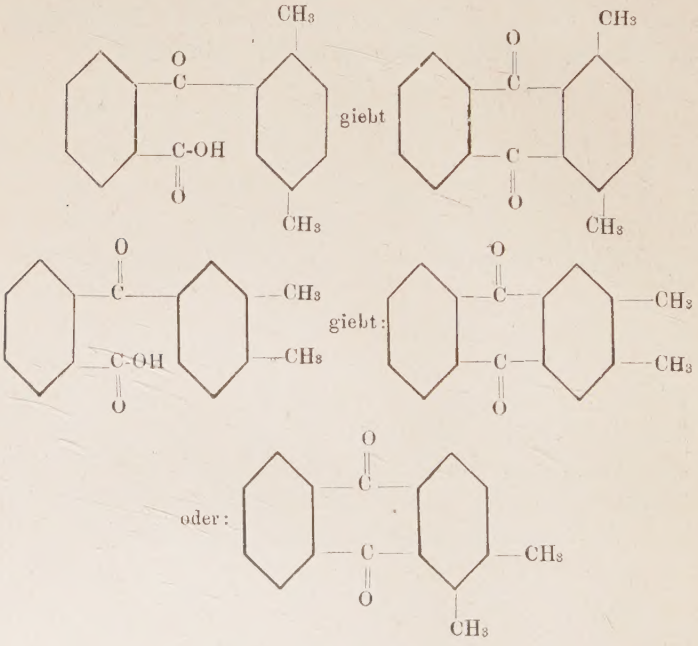
den Anthracenen unterschied. Bei dem Versuch, es zu sublimiren, setzte es sich in Tröpfchen an den kälteren Theilen des Trichters ab. Auch bilden diese niedrig schmelzenden Kohlenwasserstoffe Verbindungen mit Pikrinsäure, welche an der Luft viel beständiger sind als die der Anthracene. Sie entstehen schon in concentrirter alcoholischer Lösung, während die Pikrate der echten Anthracene nur in Benzollösung beständig sind.

In Folge dieser Resultate stellte Dr. K. Elbs die Ansicht auf, dass aus denjenigen methylirten Anthrachinonen, welche eine Methylgruppe in α-Stellung haben, diese condensirten Kohlenwasserstoffe entstehen, während nur aus solchen Methylanthrachinonen durch Reduction nach der v. Perger'schen Methode echte Anthracene entstehen, welche die Methylgruppen nicht in α-Stellung haben. Als Erklärung dieser merkwürdigen Reductionen nahm Dr. Elbs an, dass aus den entstehenden Anthranolen OH aus der Anthranolgruppe mit einem Wasserstoff aus dem Methylrest, welcher in α-Stellung steht, als Wasser austritt, und die CH_2-Gruppe sich mit dem mittleren C-Atom einfach bindet.





Auf Veranlassung des Herrn Privatdocenten Dr. K. Elbs machte ich nach dieser Richtung Versuche mit Ortho- und Para-Xylol, indem ich daraus mit Phtalsäureanhydrid die Dimethylbenzoylbenzoësäuren darstellte, und diese durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure zu Dimethylanthrachinonen condensirte. Aus Paradimethylbenzoyl-o-benzoësäure kann nur 1 Dimethylanthrachinon entstehen, während bei Orthodimethylbenzoyl-orthobenzoësäure 2 Möglichkeiten vorhanden sind:



Von F. Meyer wurde nachgewiesen, dass die beiden Methylgruppen in der Orthodimethylbenzoyl-o-benzoësäure die Stellung 2 und 3 haben.

Ist die Elbs'sche Ansicht richtig, so darf aus dem 1. 4. Dimethylanthrachinon durch Reduction nach der v. Perger'schen Methode nur der niedrigschmelzende Kohlenwasserstoff entstehen. Bei dem Orthodimethylanthrachinon kann man durch Reduction gleichzeitig die Stellung der beiden Methylgruppen nachweisen; haben die Methylgruppen die Stellung 1 2, so muss auch hier bei der Reduction ein Kohlenwasserstoff mit niedrigem Schmelzpunkt entstehen, während, wenn die Methylgruppen die Stellung 2 4 haben, bei der Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak sofort das 2. 3. Dimethylanthracen mit hohem Schmelzpunkt entstehen müsste.

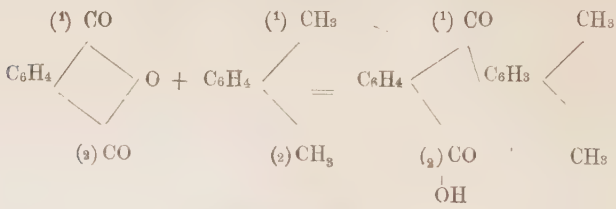
Dies eingehender zu untersuchen, war der Zweck vorliegender Arbeit.

Darstellung der 2.3. Dimethylbenzoyl-o-benzoësuäre.

120 Gramm Orthoxylol wurden mit 100 Gramm Phtalsäureanhydrid, 100 Gramm Aluminiumchlorid und 200 Gramm Ligroin vom Siedepunkt 80 - 85° 1 ½ Tag lang am Rückflusskühler mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr auf dem Wasserbade erhitzt. Die grösste Ausbeute an Dimethylbenzoylbenzoësäure wurde erhalten, wenn das Phtalsäureanhydrid fein zertheilt war. Um dasselbe fein vertheilt zu bekommen, lösst man es in siedendem Xylol auf und fällt es mit Ligroin wieder aus. Länger als 1 ½ Tag zu erhitzen, ist nicht rathsam, da hierdurch die Ausbeute in Folge komplicirter Veränderungen sehr verringert wird. Nach dem Erkalten der braunen Masse gibt man erst in kleinen Portionen Wasser, und später verdünnte Salzsäure

zu, wobei jedesmal heftige Reaction eintritt. Hierauf destillirt man mit Wasserdampf das Ligroin und das unzersetzte Xylol ab und giesst die klare Flüssigkeit von dem braunen bis gelben Kuchen ab. Darin ist unzersetzte Phtalsäure und Chloraluminium gelöst. Die zurückbleibende gelbbraune Masse wird mit verdünntem Ammoniak gekocht bis das Meiste gelöst ist. Die Dimethylbenzoylbenzoësäure geht in Lösung, während die schmierigen Nebenproducte ungelöst bleiben. Die Flüssigkeit wird zur Hälfte eingedampft, von den ausgeschiedenen Flocken abfiltrirt, und nach dem Erkalten die freie Säure mit Salzsäure ausgefällt. Da dieselbe wasserhaltig ausfällt, so muss man sie einige Stunden auf 120 bis 125° erwärmen. In diesem Zustande bildet sie eine braune, glasige Masse, welche aus siedendem Xylol in gelben Krystallen erhalten werden kann. Der Versuch, das Ammonsalz durch Dissociation bei höherer Temperatur in die Säure überzuführen, gelang selbst bei 160° noch nicht vollständig.

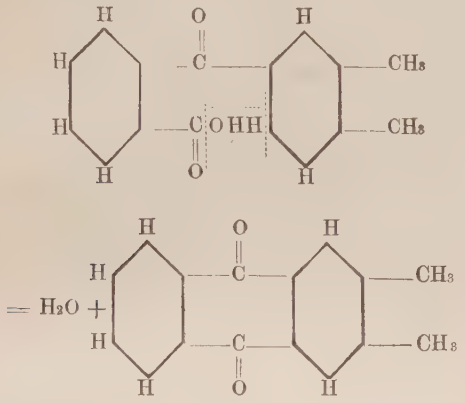
Ganz rein wird die Säure erhalten, wenn man das 2. 3. Dimethyl-benzoyl-o-benzoësaure Ammoniak zwei Mal aus ammoniakhaltigem Wasser umkrystallisirt. Es bildet rein weisse, seidenglänzende Blättchen, die in heissem Wasser leicht löslich sind. — Die Umsetzung geht nach folgender Formel vor sich.



2. 3. Dimethylanthrachinon.

2. 3. Dimethylbenzoyl-o-benzoësäure wird mit der 4- bis 6-fachen Menge concentrirter Schwefelsäure langsam erwärmt, bis sich alles gelöst hat.

Alsdann erhitzt man stärker und lässt die Temperatur 1/4 bis 1/2 Stunde constant zwischen 128 und 130° C. Die Condensation geht nach der Formel:



Nach dem Erkalten bringt man die schwarzbraune Lösung nebst einer Schale Wasser unter eine Glasglocke, wobei in dem Maasse, wie die Schwefelsäure verdünnter wird, das Dimethylanthrachinon auskrystallisirt. Nach 3 bis 4 Tagen ist alles Dimethylanthrachinon ausgeschieden, worauf man die Krystallmasse durch Glaswolle abfiltrirt und mit Wasser gut auswascht. Um noch anhängende Dimethylbenzoylbenzoësäure zu entfernen, kocht man das Anthrachinon mit ganz verdünnter Ammoniaklösung einmal aus. Dieses rohe Dimethylanthrachinon wird aus siedendem Xylol umkrystallisirt und ist alsdann fast vollständig rein.

Um dasselbe chemisch rein zu erhalten, muss es zweimal sublimirt werden. Es sublimirt in langen gelben Nadeln, welche bei 183° (uncorr.) schmelzen und sich leicht in Alcohol, Benzol und Xylol lösen.

Dass der Schmelzpunkt bei einigen Darstellungen nicht constant war, sondern niedriger lag, mag vielleicht darin seinen Grund haben, dass unter gewissen Umständen

bei der Consendation etwas von dem 1. 2. Dimethylanthrachinon entstanden war. Zu dieser Annahme ist man deshalb berechtigt, weil bei der Reduction dasselbe Anthracen entstand, wie bei dem reinen 2. 3. Dimethylanthrachinon, während Spuren eines leicht schmelzenden Körpers mit Leichtigkeit zu entfernen waren.

Bei zwei Verbrennungen des 2. 3. Dimethylantrachinons wurden gut übereinstimmende Werthe gefunden:

I. 0,1144 Gramm angewandter Substanz lieferten

1) 0,3398 gr. CO_2, entsprechend:
0,0927 gr. C. oder 81,03% C.

2) 0,0527 gr. H_2O, entsprechend:
0,0059 gr. H oder 5,15% H.

II. 0,1173 Gramm angewandter Substanz lieferten

1) 0,3492 gr. CO_2, entsprechend:
0,0952 gr. C. oder 81,1% C.

2) 0,0543 gr. H_2O, entsprechend:
0,0060 gr. H oder 5,1% H.

Berechnet:		Gefunden:	
C_{16}	81,4%	81,0%	81,1%
H_{12}	4,1%	5,1%	5,1%
O_2	13,5%		

Oxydation des 2. 3. Dimethylanthrachinons mit verdünnter Salpetersäure.

3 Gramm 2. 3. Dimethylanthrachinon wurden mit verdünnter Salpetersäure vom spezif. Gewicht 1,1 im zugeschmolzenen Rohr 5 Stunden auf 210 bis 220° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich die Anthrachinon-2. 3. Dicarbonsäure in gelben Nadeln aus. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 340° (uncorr). Sie ist in Wasser unlöslich, in heissem Alcohol und in Alkalien sehr leicht löslich.

Eine Verbrennung ergab aus 0,1594 Gramm Substanz:

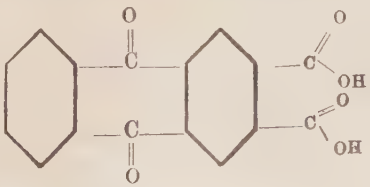
I. 0,3782 gr CO_2, welche
0,1037 gr C oder 65,1%

entsprechen.

II. 0,0355 gr H_2O, entsprechend
0,0039 gr H oder 2,5 % H.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{16}:	64,9	65,1
H_8:	2,7	2,1
O_6:	32,4	

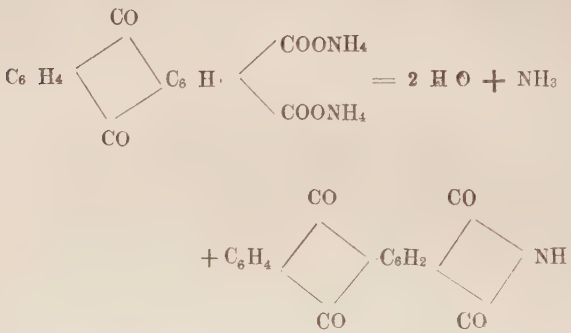
Dies stimmt auf eine Dicarbonsäure, welche folgende Formel haben muss:



Die Salze der Anthrachinon 2. 3. Dicarbonsäure sind alle mehr oder weniger roth gefärbt. Die Salze der Alkalimetalle sind in Wasser leicht löslich, während die Salze der Schwermetalle im Wasser schwer löslich oder unlöslich sind.

Anthrachinon-2-3-dicarbonsaures Ammoniak

Man löst die Säure in verdünntem Ammoniak auf und dampft auf dem Wasserbad so lange ein, bis die dunkelrothe Lösung neutral ist. Ein Theil des Ammonsalzes zersetzt sich dabei und scheidet sich in Flocken aus, indem wahrscheinlich Ammoniak und Wasser abgespalten werden und eine Imidverbindung entsteht.



Dieser unlösliche Körper wird abfiltrirt und die klare Lösung des Ammonsalzes zur Darstellung der übrigen Salze benutzt. Beim Verdunsten über Schwefelsäure trocknet diese Lösung zu einer dunkelrothen, unkrystallinischen Masse ein, die sich in Wasser wieder vollständig löst.

Anthrachinon 2-3-dicarbonsaures Silber.

Dasselbe wird erhalten, wenn man zu der neutralen Lösung des Anthrachinon 2. 3. dicarbonsauren Ammoniaks neut ale Silbernitratlösung zusetzt. Es ist ein blassrother Niederschlag, der in Ammoniak leicht löslich ist; in Wasser ist ders lbe ganz unlöslich. Beim vorsichtigen Erhitzen spaltet sich das Salz in Anthrachinon, Kohlensäure und Silber, wobei das Antrachinon heraus sublimirt.

Die Silberbestimmung wurde durch Abglühen des Salzes bis zum constanten Gewicht ausgeführt.

0,2087 gr des Salzes lieferten 0,0892 gr Silber, welche 42,5 % Ag. entsprechen.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag.	42,4%	42,5%

Anthrachinon-2-3-dicarbonsaures Blei.

Neutrales Anthrachinon 2-3- dicarbonsaures Ammoniak wird mit neutraler Bleiacetatlösung versetzt; das Bleisalz fällt als hellrother Niederschlag heraus, welcher in Wasser ganz unlöslich ist.

Die Bleibestimmung wurde ausgeführt durch Kochen des Bleisalzes mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Alkohol und wägen des Bleies als Bleisulfat.

0,3390 gr des Salzes lieferten 0,2040 gr Bleisulfat, welche 0,1391 gr Pb oder 41,0 % Pb entsprechen.

	Berechnet	Gefunden
Pb	41,2 %	41,0 %

Anthrachinon-2-3-dicarbonsaures Calcium.

Neutrale Lösung des Ammonsalzes gibt mit Chlorcalciumlösung einen rothen Niederschlag, welcher in Wasser unlöslich ist.

Das Calcium wurde bestimmt durch Kochen des Calciumsalzes mit Ammonoxalat in ammoniakalischer Lösung und Glühen des Niederschlages.

0,3385 gr Substanz ergaben 0,0560 gr Ca O entsprechend.

0,0400 gr Ca oder 11,8 % Ca.

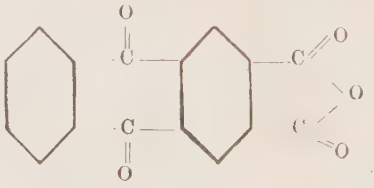
	Berechnet	Gefunden
Ca	11,9 %	11,8 %

Anthrachinon-2-3-dicarbonsäure-Anhydrid.

Es entsteht, wenn man die Anthrachinon 2-3 Dicarbonsäure wiederholt sublimirt. Dabei bleibt nur sehr wenig Kohlenstoff als Rückstand. Es bildet glänzende gelbe Blättchen, welche in Ammoniak kaum, in Natronlauge jedoch sehr leicht mit braunrother Farbe löslich sind.

Das Anhydrid löst sich auch in Alcohol ziemlich leicht, ist jedoch unlöslich in Wasser. Es schmilzt bei 290° (uncorr. mit dem Stickstoffthermometer).

Eine Verbrennung lieferte folgende Resultate, welche auf das Anhydrid



stimmen:

0,1232 gr. Substanz ergaben:

1) 0,3846 gr. C O_2, entsprechend 0,0846 gr. C oder 68,7 % C

2) 0,0255 gr H_2O entsprechend 0,0028 gr. H oder 2,3 %.

Berechnet:		Gefunden:
C_{16}	69,1 %	68,7 %
H_6	2,2 %	2,3 %
O_5	28,7 %	

Reduction des 2.3-Dimethylanthrachinons.

5 gr. Dimethylantrachinon werden mit cca. 30 gr Zinkstaub und 500 gr. verdünntem Ammoniak (1 Theil conc. Ammoniak auf 1 Theil Wasser) auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die rothe Flüssigkeit farblos geworden ist und selbst beim Umschütteln nicht mehr roth wird. Dann wird die Flüssigkeit abfiltrirt, der Zinkstaub gut ausgewaschen und im Dampfschrank getrocknet. Derselbe wird darauf 4 bis 6 mal mit viel Alcohol ausgekocht und abfiltrirt. Beim Erkalten scheidet sich das Anthracen schon zum Theil aus. Völlig rein wird es erhalten, wenn man die alcoholische Lösung zur Trockne verdampft und den Rückstand sublimirt. Aus Alcohol erhält man das Dimethylantracen in gelben Krystallen, welche in fast weissen, stark blaugrün fluorescirenden Blättchen sublimiren. Es schmilzt bei 246° (uncorr.) und ist in kaltem Alcohol schwer, in heissem ziemlich löslich.

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung:

0,1292 gr. Substanz ergaben:

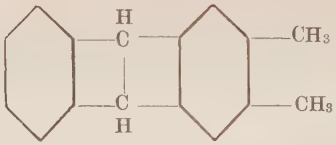
1) 0, 4388 gr. CO_2, entsprechend 0,1197 gr. C oder 92,6 % C.

2) 0,0814 gr. H^2 O entsprechend 0,0090 gr. H oder 6,9 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C_{16} = 93,2 %	92,6 %
H_{16} = 6,8 %	6,9 %

In Benzollösung entsteht ein Pikrat, welches in granatrothen Nadeln krystallisirt, aber beim Trocknen sich zum grössten Theil zersetzt. Beim Versetzen der Benzollösung des Pikrats mit etwas Alcohol dissocirt dasselbe und die Lösung wird sofort intensiv gelb.

Nach dem v. Perger'schen Verfahren geht die Reduction dieses Dimethylanthrachinons leicht und man erhält keinen niedrig schmelzenden, wasserstoffärmeren Körper, sodass das entstehende Dimethylanthracen mit beiden Methylgruppen in β_2 und β_3 angesehen werden muss:



Das Pikrat hatte im Durchschnitt den Schmelzpunkt 111°; derselbe wurde zwischen 108° und 125° gefunden, ein Zeichen, dass dasselbe schon zum grössten Theil zersezt war.

Reduction der Anthrachinon-2-3-dicarbonsäure.

Anthrachinon 2-3 dicarbonsäure wird mit Zinkstaub und verdünntem Ammoniak (1 Theil conc. Ammoniak + 1 Theil Wasser) auf dem Wasserbad unter Umschütteln erhitzt, bis die Lösung gelbgrün geworden ist. Alsdann wird filtrirt, der Zinkstaub mit heissem ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen und aus dem Filtrat die Säure mit Salzsänre oder Salpetersäure ausgefällt. Die freie Säure wird mit Wasser gut ausgewaschen, und aus Alcohol umkrystallisirt. Sie bildet

dann ein gelbgrünes bis braunes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 345° (uncorr. mit Stickstoff-Thermometer). Es ist leicht löslich in Alkalien und Alcohol, unlöslich in Wasser.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

0,0924 gr. der Säure lieferten:

1) 0,2435 gr. CO_2 entsprechend 0,0664 gr. C oder 71, 8 % C.
2) 0,0322 gr. H_2O entsprechend 0,0036 gr. H oder 3,89 % H.

Berechnet:	Gefunden:
C_{16}: 72,1 %	71,9 %
H_{10}: 3,8 %	3,9 %
O_4: 24,0 %	

Mit Ammoniak giebt die Anthracen 2-3-dicarbonsäure eine grün-, und mit verdünnter Natronlauge eine stark blaufluoreszirende Lösung. Dampft man die ammoniakalische Lösung ein, so bemerkt man, dass dieses Ammonsalz der reducirten Säure leichter dissocirt als das der Anthrachinondicarbonsäure. Leichter erhält man eine neutrale Lösung der Anthracendicarbonsäure, wenn man die ammoniakalische Flüssigkeit mit Salpetersäure oder Salzsäure neutralisirt und von den ausgeschiedenen Flocken abfiltrirt.

Die Salze sind gelb bis gelbgrün; diejenigen der Schwermetalle sind in Wasser fast oder ganz unlöslich, während sich die Alkalisalze sehr leicht lösen.

Anthracen-2-3 dicarbonsaures Silber.

Bringt man eine neutrale Lösung von Silbernitrat zu einer neutralen salzsäurefreien Lösung des Anthracen-2-3-dicarbonsauren Ammoniaks, so fällt das Silber-

salz als gelbbrauner Niederschlag aus. Es ist in Wasser unlöslich, in Ammoniak, besonders beim Erwärmen, leicht löslich. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt Anthracen in fluorescirenden Blättchen, welche bei 213° (uncorr.) schmelzen.

Die Analyse wurde durch Abglühen des Salzes und Wägen des Rückstandes ausgeführt.

0,1348 gr. angewandter Substanz ergaben 0,0608 gr. Ag oder 45,1 % Ag.

Berechnet:	Gefunden:
Ag: 45,0 %	45,1 %

Anthracen-2-3 dicarbonsaures Blei.

Es entsteht, wenn man neutrale Bleizuckerlösung mit einer neutralen Lösung des Anthracen 2-3 dicarbonsauren Ammons zusammenbringt, als gelber Niederschlag. Derselbe ist in Wasser ganz unlöslich.

Das Blei wurde durch Kochen des Salzes mit Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt und als solches gewogen.

0,1520 gr. des Salzes ergaben:

0,0952 gr. $PbSO_4$, welche 0,0649 gr. Pb oder 44,05 % Pb entsprechen.

Berechnet:	Gefunden:
Pb 43,8 %	44,05 %

Anthracen-2-3-dicarbonsaures Calcium.

Es fällt als dunkelgrüner Niederschlag aus, wenn man Anthracen-2-3-dicarbonsaures Ammon mit Chlorcalciumlösung zusammenbringt. In Wasser ist es fast unlöslich.

Das Calcium wurde in Calciumoxalat übergeführt und als Ca O gewogen, wie bei dem anthrachinondicarbonsauren Calcium.

01476 gr. Calciumsalz ergaben 0,0273 gr Ca O entsprechend 0,0195 gr Ca oder 13,2 % Ca

Berechnet:	Gefunden:
Ca 13,1 %	13,2 %

Anthracen-2-3-dicarbonsäureanhydrid.

Erhitzt man die Säure vorsichtig, so sublimirt das Anhydrid in gelbrothen Nadeln. Dasselbe ist in Ammoniak schwer, in Natronlauge leichter löslich. Der Schmelzpunkt wurde bei 346° (uncorr. mit Stickstoffthermometer) gefunden. Es löst sich auch in kochendem Alcohol ziemlich leicht, ist aber in Wasser ganz unlöslich.

Verbrennung:

0,1268 gr. Substanz lieferten:

1) 0,3597 gr. CO_2, entsprechend 0,0981 gr. C oder 77,35 % C.
2) 0,0377 gr. H_2O, entsprechend 0,0042 gr. H oder 3,3 % H.

Berechnet:		Gefunden:
C_{16}	77,4 %	77,35 %
H_{10}	3,2 %	3,3 %
O_4	19,4 %	

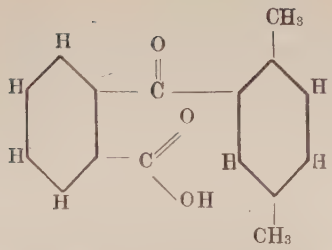
2-3-Dimethylanthracen und Brom.

Bringt man eine Lösung von 2-3-Dimethylanthracen in CS_2 mit 3 Molekülen Brom ins Sonnenlicht, so beginnt nach einiger Zeit eine starke Bromwasserstoffentwicklung. Entweicht keiner mehr, so lässt man

den Schwefelkohlenstoff an der Luft verdunsten und krystallisirt die braune Masse aus Alcohol um. Auf diese Art erhält man einen Körper, welcher schon beim schwachen Erwärmen HBr abspaltet; derselbe enthält also Brom sowohl addirt, als auch substituirt. Behandelt man diesen Körper mit alcoholischer Kalilauge, so erhält man ein gebromtes Dimethylanthracen, welches leicht in orangegelben Nadeln sublimirt und bei 194° (uncorr.) schmilzt.

1-4-Dimethylanthrachinon.

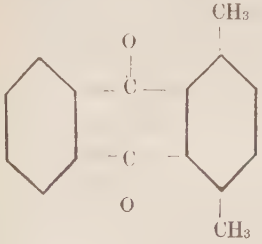
Man erhitzt am Rückflusskühler mit vorgelegtem Chlorcalciumrohr 120 gr. p-Xylol mit 100 gr. Aluminiumchlorid 100 gr Phtalsäureanhydrid und 200 gr Ligroin einen Tag auf dem Wasserbad und zersetzt die braune Masse mit Wasser und verdünnter Salzsäure. Das Ligroin und unzersetzte Xylol wird mit Wasserdampf überdestillirt, während die unzersetzte Phtalsäure sich im Wasser löst. Diese Lösung wird abgegossen, und der braune Harzkuchen in verdünntem Ammoniak gelöst. Letztere Flüssigkeit scheidet, auf die Hälfte eingedampft, noch schmierige Nebenproducte ab, welche man durch Filtriren entfernt. Durch weiteres Eindampfen konnte das Ammonsalz der Xyloylbenzoësäure nicht krystallisirt erhalten werden, auch nicht bei dem Versuch, dasselbe aus siedendem Xylol umzukrystallisiren. Die freie Säure wird erhalten, indem man die wässerige Lösung des Ammonsalzes mit Salzsäure versetzt. Sie fällt dann als gelblicher Niederschlag heraus, welcher sich rasch zusammenballt. Durch Erhitzen auf 120° wird dieselbe wasserfrei gemacht. So dargestellt bildet diese Xyloylbenzoësäure eine braune, geschmolzene, glasartige Masse, für welche nur eine Formel möglich ist:



Um daraus das entsprechende Dimethylanthrachinon darzustellen, löst man die Xyloylbenzoësäure in der sechsfachen Menge concentrirte Schwefelsäure auf und erwärmt 20 Minuten lang auf 125°, muss jedoch genau beobachten, dass die Temperatur nicht 130° erreicht, da sonst die Ausbeute an Anthrachinon sehr schlecht wird. Da dasselbe aus der Schwefelsäure nur sehr schlecht auskrystallisirt, so giesst man sie am besten in einem dünnen Strahl in kaltes Wasser, wobei sich das Dimethylanthrachinon in grauen bis braunen Flocken abscheidet. Diese werden abfiltrirt und gut ausgewaschen. Wenn die Waschflüssigkeit anfängt, trüb durchzulaufen, so ist die Säure fast ausgewaschen und das Dimethylanthrachinon wird getrocknet. Darauf wird es aus siedendem Xylol umkrystallisirt und mit Ammoniak ausgekocht.

Es sublimirt in gelben Nadeln, welche bei 118 bis 119° schmelzen. Sie sind in Alcohol, Benzol und Xylol löslich, in Wasser ganz unlöslich.

Es ist natürlich nur ein Dimethylanthrachinon, bei welchem die Methylgruppen in p-Stellung zu einander stehen, möglich; dasselbe hat die Formel:



Oxydation des 1-4-Dimethylanthrachinons.

1-4 Dimethylanthrachinon wird mit verdünnter Salpetersäure vom sp. Gew. 1,1 5 Stunden lang auf 210—220° erhitzt. Die Ausscheidung der Säure erfolgt nur zum Theil, da sie in Salpetersäure viel leichter löslich ist als die Anthrachinon-2-3-dicarbonsäure. Man filtrirt die Krystalle ab und dampft das Filtrat auf dem Wasserbad ein, indem man von Zeit zu Zeit etwas Wasser zusetzt, bis die Salpetersäure vertrieben ist. Die Anthrachinon-1.4-dicarbonsäure bildet gelbe Krystalle, welche in Alcohol löslich sind. In Ammoniak löst sie sich leicht mit rother Farbe: aus dieser Lösung wurde das Ammonsalz nicht in Krystallen erhalten. Beim weiteren Eindampfen trocknet das Salz zu einer dunkelrothen Masse ein, welche in Wasser sehr leicht löslich ist. Diese Lösung ist zur Darstellung der übrigen Salze verwendbar.

Die Alkalisalze sind in H_2O sehr leicht löslich, während die Salze der Schwermetalle in Wasser fast oder ganz unlöslich sind. Sie sind sämmtlich mehr oder weniger roth gefärbt.

Verbrennung:

0,1604 gr der freien Säure ergaben:

1) 0,3811 gr CO_2 entsprechend 0,1039 gr C oder 64,77 % C.
2) 0,0405 gr H_2O entsprechend 0,0045 gr H oder 2,8 % H.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{16}	64,9%	64,8%
H_8	2,7%	2,8%
O_6	32,4%	

Anthrachinon-1.4-dicarbonsaures Silber.

Es wird erhalten, wenn man eine neutrale Lösung von Anthrachinon-2.3-dicarbonsaurem Ammon mit neutraler Silbernitratlösung versetzt. Es ist ein gelbrother Niederschlag, welcher in Wasser nicht, in Ammoniak leicht löslich ist. Beim Erhitzen im Reagenzrohr zersetzt es sich unter Aufblähen und Gasentwicklung.

Das Silber wurde durch Abglühen bestimmt.

0,1842 gr des Silbersalzes gaben 0,0783 gr Ag oder 42,5%.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	42,3%	42,5%

Anthrachinon-1.4-dicarbonsaures Blei.

Versetzt man die neutrale Lösung des Ammonsalzes mit neutraler Bleiacetatlösung, so fällt das Bleisalz als hellrother Niederschlag aus, welcher in Wasser unlöslich ist.

Das Blei wurde als Pb SO_4 gewogen, wie bei dem Bleisalz der 2.3-Dicarbonsäure.

0,1322 gr des Bleisalzes ergaben 0,0796 gr Pb. SO_4, welche 0,0543 gr Pb oder 41,1% Pb entsprechen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pb:	41,2%	41,1%.

Anthrachinon-1.4-dicarbonsaures Calcium.

Neutrales Anthrachinon-1.-4.-dicarbonsaures Ammoniak giebt mit concentrirter Chlorcalciumlösung einen rothen krystallinischen Niederschlag von Anthrachinon 1.-4-dicarbonsaurem Calcium, welches jedoch in sehr verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit ausfällt. Es ist in Wasser sehr schwer löslich

Zur Analyse wurde das Calciumsalz mit ammoniakalischer Ammonoxalatlösung gekocht, wobei es in Calciumoxalat übergeführt wurde. Dies wurde geglüht und als CaO gewogen.

0,1410 gr Substanz ergaben:
0,0234 gr CaO, welche 0,0167 gr Ca
oder 11,85 % Ca entsprechen.

	Berechnet:	Gefunden:
Ca:	11,9 %	11,85 %

Reduction des 1.4-Dimethylanthrachinons.

1.4-Dimethylanthrachinon wird mit verdünnter Ammoniaklösung (concentrirtes Ammoniak und Wasser zu gleichen Theilen) und Zinkstaub auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Flüssigkeit entfärbt ist und auch beim Schütteln nicht mehr roth wird. Da die Masse stark aufschäumt, muss ein sehr geräumiger Kolben dazu genommen werden. Der Zinkstaub wird abfiltrirt, gut mit Wasser ausgewaschen, und bei mässiger Temperatur getrocknet; alsdann wird mit viel Alkohol ausgekocht, dieser abfiltrirt und eingedampft. Es blieb eine schmierige braune Masse zurück, welche auch bei längerem Stehen nicht krystallinisch wurde. Ebenso ver-

hielt sie sich, nachdem sie einige Tage im Eisschranke gestanden hatte. Dieselbe aus Xylol krystallinisch zu erhalten, missglückte ebenfalls, sodass ich nunmehr den Versuch machte, ein Pikrat darzustellen, um auf diesem Wege die Verunreinigungen zu entfernen. Man löst den Körper in wenig Alcohol auf, und bringt dazu eine warme gesättigte, alcoholische Pikrinsäurelösung, sodass viel überschüssige Pikrinsäure in der Lösung vorhanden ist. Das Pikrat scheidet sich dann beim Erkalten in dunkelrothen Nadeln aus, welche bei 129° (uncorr.) schmelzen. Mit verdünntem Ammoniak oder Natronlauge wird dasselbe in den Kohlenwasserstoff und Pikrinsäure gespalten. Der so gereinigte Kohlenwasserstoff krystallisirt aus Alcohol in hellgelben Nadeln, welche bei 63° schmelzen.

Die Pikrinsäurebestimmung wurde ausgeführt, indem das Pikrat mit Ammoniak gespalten und sowohl der Kohlenwasserstoff als auch das Ammonpikrat gewogen wurde.

0,3410 gr des Pikrates lieferten:

1) 0,1491 gr Kohlenwasserstoff, welche 46,65 % entsprechen.
2) 0,1959 gr Ammonpikrat, welche 0,1824 gr Pikrinsäure oder 53,5 % Pikrinsäure entsprechen.

Berechnet:	Gefunden:
Kohlenwasserstoff: 47,1 %	46,65 %
Pikrinsäure: 52,9 %	53,5 %

Das entspricht der Formel:

$C_{16}\ H_{10} \cdot C_6\ H_2\ (NO_2)_3 \cdot OH$.

Es kommt daher auf 1 Molekül des Kohlenwasserstoffs 1 Molekül Pikrinsäure. Eine Verbrennung des Kohlenwasserstoffs lieferte folgende Resultate:

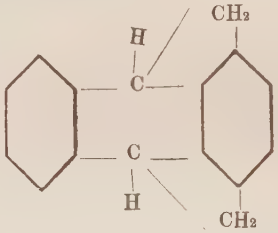
0,1216 gr Substanz lieferten:

1) 0,4177 gr CO_2, entsprechend 0,1139 gr C. oder 93,7 % C.

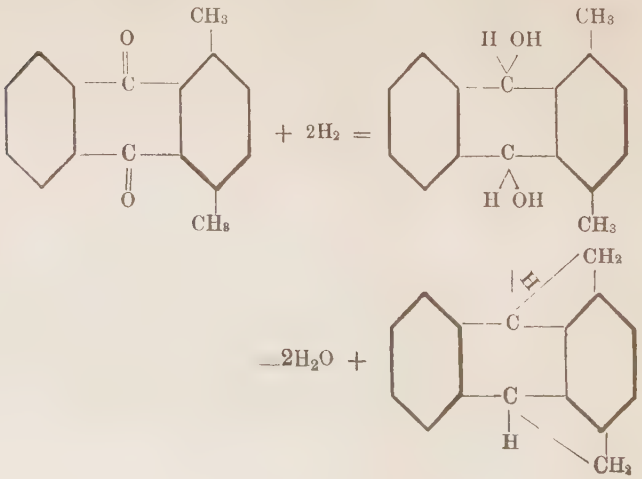
2) 0,0678 gr H_2O, entsprechend 0,0075 gr H oder 6,2 % H.

	Berechnet:			Gefunden:
auf den Kohlenwasserstoff:				
	C_{16} H_{14}:	C_{16} H_{12}:	C_{16} H_{10}:	
C.	93,2 %	94,2 %	95,0 %	93,7 %
H.	6,8 %	5,8 %	5,0 %	6,2 %

Dieses Resultat wurde, dem Kohlenstoffgehalt nach, auf den Kohlenwasserstoff C_{16} H_{12} stimmen, der durch Wasserstoffabspaltung entstanden ist und folgender Formel entspräche:



Das Anthracen konnte bei dieser Reductionsmethode nicht erhalten werden. Die Reduction hätte vielmehr folgenden Verlauf:



Die beiden Methylgruppeu in diesem 1.4 Dimethylanthrachinon zeigen also bei der Reduction im Vergleich zum 2.3-Dimethylanthrachinon eine bemerkenswerthe Verschiedenheit.

Reduction der Anthrachinon-1.4-dicarbonsäure.

Die Säure wird in verdünntem Ammoniak gelöst und mit Zinkstaub auf dem Wasserbad reducirt bis die rothe Färbung vollständig verschwunden und die Lösung gelbgrün geworden ist. Darauf wird heiss abfiltrirt und der Zinkstaub mit kochendem Wasser ausgewaschen. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten ein Körper in braunen Flocken aus, welcher durch Condensation entstanden ist und ein Dilacton bildet.

Die freie Säure erhält man, wenn man das kalte Filtrat mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure versetzt. Sie scheidet sich als grün bis braune gallertartige Masse ab, welche in Alcohol löslich ist, und daraus als hellbraunes Krystallpulver erhalten werden kann. Die Anthracen-1 4-dicarbonsäure schmilzt bei 320° (uncorr.)

Die Salze sind alle braun bis gelbgrün. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich und geben stark blau oder grün fluoreszirende Lösungen. Die meisten Schwermetallsalze sind in Wasser unlöslich.

Verbrennung:

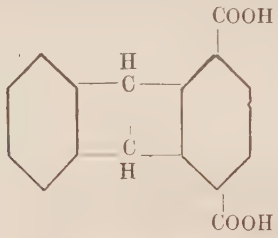
0,1810 gr Anthracen-1.4-dicarbonsäure ergaben:

1) 0,4778 gr CO_2 entsprechend: 0,1303 gr C oder 72,0% C.

2) 0,637 gr H_2O entsprechend: 0,0071 gr H, oder 3,9 % H.

	Berechnet:	Gefunden:
C_{16}	72,2 %	72,0 %
H_{10}	3,8 %	3,9 %
O_4	24,0 %	

Die freie Säure entspricht also der Formel:



Anthracen-1.4-dicarbonsaures Silber.

Aus neutraler Lösung von 1.4.-dicarbonsaurem Ammoniak fällt es mit neutraler Silbernitratlösung als gelbbrauner Niederschlag aus, welcher sich an der Luft ziemlich rasch dunkler färbt. Es ist in Wasser unlöslich, und beim Erhitzen sublimirt kein Anthracen.

Das Silber wurde durch Abglühen bestimmt und als solches gewogen.

0,1103 gr des Silbersalzes ergaben 0,0499 gr Ag, welche 45,3 % Silber entsprechen.

	Berechnet:	Gefunden:
Ag	45,1 %	45,3 %

Anthracen-1.4-dicarbonsaures Blei.

Dasselbe fällt aus neutraler Lösung von Anthracen 1.4.-dicarbonsaurem Ammoniak mit neutraler Blei-

acetatlösung aus. Es ist ein gelbgrüner Niederschlag, welcher in Wasser ganz unlöslich ist.

Das Bleisalz wurde mit schwefelsäurehaltigem Wasser und einigen Kubikcentimetern Alcohol gekocht, und das Blei als $PbSO_4$ gewogen.

0,1218 gr des Bleisalzes gaben 0,0784 gr $PbSO_4$ welche 0,0535 gr Blei oder 43,9 % Blei entsprechen.

	Berechnet:	Gefunden:
Pb.	43,8 %	43,9 %

Anthracen-1.4-dicarbonsaures Calcium.

Es wird erhalten, wenn man eine concentrirte neutrale Lösung von Anthracen-1 4-dicarbonsaurem Ammoniak mit ganz concentrirter Chlorcalciumlösung versetzt. Es ist ein dunkelbrauner Niederschlag, welcher aus verdünnten Lösungen erst beim Erwärmen ausfällt. In Wasser ist dasselbe sehr schwer löslich.

Reduction der Anthrachinon-1.4. Dicarbonsäure mit Zinkstaub und Salzsäure.

Um grössere Mengen von dem bei der Reduction mit Ammoniak und Zinkstaub als Nebenproduct erhaltenen Dilacton zu gewinnen, machte ich den Versuch, die Anthrachinon 1.4-dicarbonsäure mit Zinkstaub und Salzsäure zu reduciren. Ich brachte zu 5 gr der Dicarbonsäure ungefähr 25 gr Zinkstaub und nach und nach 20 gr concentrirte reine Salzsäure. Dieses Gemisch erhitzte sich unter lebhafter Wasserstoffentwicklung stark, wobei die Anthrachinon-1.-4 -dicarbonsäure mit dunkelrother Farbe in Lösung ging. Nach dem Abfiltriren und Auskochen des Zinkstaubs mit Wasser

schied sich beim Eindampfen ein rother krystallinischer Körper ab, welcher Zink enthielt. Man hatte es also offenbar mit dem Zinksalz einer Säure zu thun. Dies wurde mit kohlensaurem Natron gekocht, wobei das Natriumsalz der Säure entstand und Zn CO_3 ausfiel. Dieses Natriumsalz wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt. Dabei fiel die Säure als rother krystallinischer Niederschlag aus. Bei der Schmelzpunktbestimmung zeigt es sich, dass sich die Säure bei cca. 300° zersetzte, ohne zu schmelzen oder zu sublimiren. Es war also nicht wieder das Dilacton entstanden, sondern die Reaction verlief anders. Die Säure ist in Alkalien und Ammoniak sehr leicht mit rother Farbe löslich, während das Dilacton in Natronlauge erst beim Kochen nach Zusatz von etwas Alkohol löslich ist

Auch eine Verbrennung der Säure zeigte, dass es das Lacton nicht sein kann.

Verbrennung:

0,1003 gr der Säure lieferten:

1) 0,2350 gr CO_2, entsprechend 0,0641 gr C. oder 63,9 % C.

0,1003 gr der Säure lieferten:

2) 0,0378 gr H_2O, entsprechend 0,0042 gr H oder 4,2 % H.

Für das Lacton findet man durch Berechnung 82,7 % C und 3,4 % H.

Die Ausbeute an reiner reducirter Säure war leider zu gering, um dieselbe durch Salze zu identifiziren.

Fasse ich meine Untersuchungen kurz zusammen, so erhielt ich folgende Resultate:

1) Bei der Reduction des 2.3. Dimethylanthrachinons mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht sofort und leicht das entsprechende Anthracen.

2) Bei der Reduction des 1.4. Dimethylanthrachinons mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht kein Anthracen, sondern ein wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoff.

Die Dr. Elbs'sche Ansicht, dass sich die Methylgruppen in substituirten Anthrachinonen bei der Reduction in α-Stellung anders verhalten als in β-Stellung, hat dadurch eine weitere Stütze erhalten.

3) Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure bei 210° werden sämmtliche Methylgruppen in Carboxylgruppen übergeführt.

Die in Vorstehendem beschriebenen Untersuchungen wurden auf Veranlassung des Herrn Privatdocenten Dr. K. Elbs und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus im hiesigen Universitätslaboratorium ausgeführt.

Für die mir dabei stets in freundlichster Weise zu Theil gewordene Unterstützung spreche ich meinen hochverehrten Lehrern Herrn Prof. Dr. Ad. Claus und Herrn Dr. K. Elbs, sowie Herrn Prof. Dr. Willgerodt meinen herzlichsten Dank aus.

Freiburg i. B., im Juli 1887.

H. Eurich.